Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung von Phtalocyanintetrasulfonsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

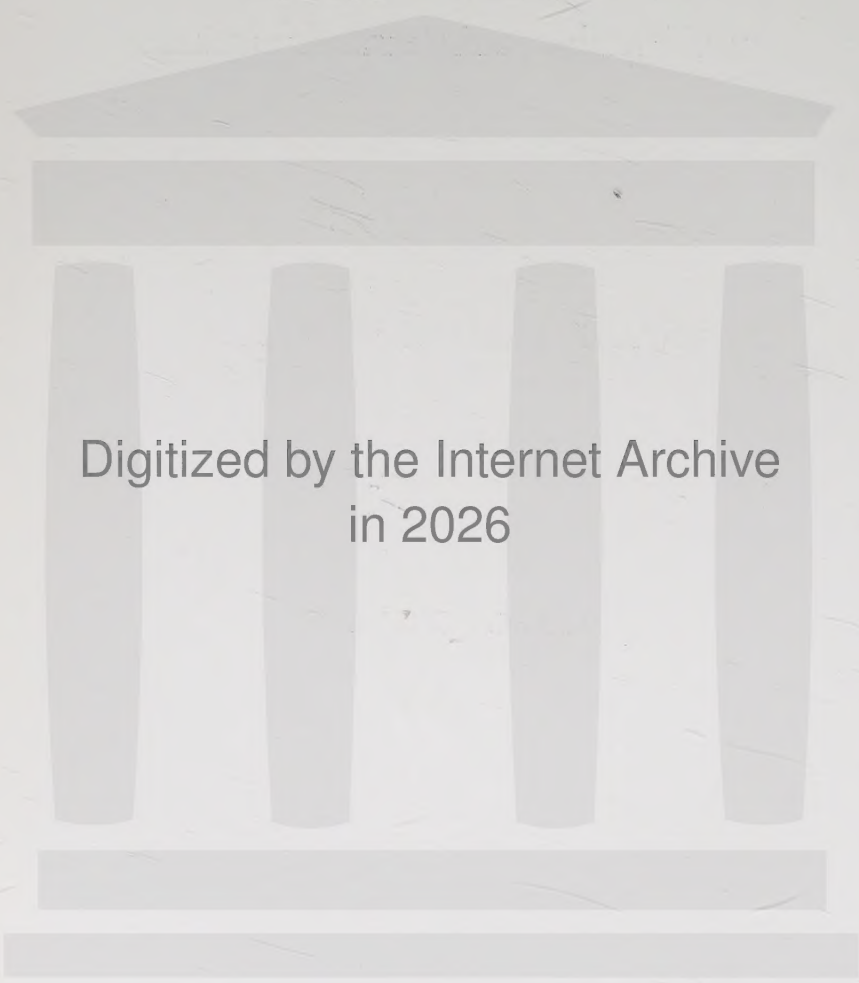
von

IGNÁC SCHILLER
aus Sopron (Ungarn)

1962

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546005_0065

Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung von Phtalocyanintetrasulfonsäure

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

IGNÁC SCHILLER
aus Sopron (Ungarn)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1963

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Proff. Dr. H. ERLENMEYER und Dr. S. FALLAB.

Basel, den 6. Februar 1962

Prof. Dr. M. EICHLER
Dekan

Herrn IGNÁC SCHILLER wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Februar 1962 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 6. Februar 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung von Phtalocyanintetrasulfonsäure»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XLVI,
Fasciculus septimus, 1963

Phtalocyanine in wässeriger Lösung IV[1]). Kinetik und Mechanismus der Metallkomplexbildung.

Über den Mechanismus der Bildung von Metallkomplexen makrocyclischer Chelatbildner in wässeriger Lösung ist bis jetzt noch recht wenig bekannt, wohl deshalb, weil bis vor kurzem nur wenige für solche Untersuchungen geeignete Verbindungen zur Verfügung standen.

PHILLIPS[2]) fand, dass Porphyrine in wässeriger Lösung mit zweiwertigen Metallionen sehr langsam und nur mit Cu^{2+} und Zn^{2+} mit grösserer Geschwindigkeit reagieren und schliesst aus seinen Versuchen, dass bei diesen Verbindungen Metallionen mit der Koordinationszahl 4 bevorzugt eingebaut werden. CHOI & FLEISCHER[3]) zeigen, dass bei $\alpha, \beta, \gamma, \delta$-Tetra-(4-pyridyl)-porphin die Reaktionsgeschwindigkeiten mit tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Co^{2+} nur unwesentlich voneinander abweichen.

Im folgenden sei versucht, einen für die Reaktion der Phtalocyanintetrasulfonsäure (H_2PTS)[4]) mit Metallionen der 3d-Reihe gültigen Mechanismus zu formulieren. Da bei der Metallkomplexbildung die beiden Pyrrolwasserstoffatome nach (1) durch ein Metallion ersetzt werden, prüften wir zunächst den Einfluss der Wasser-

$$H_2PTS + Me^{2+} \rightleftharpoons MePTS + 2H^+ \qquad (1)$$

stoffionenkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Wir fanden, dass – wie bei ähnlichen Verbindungen[3]) – auch bei H_2PTS die Komplexbildungsgeschwindigkeit in gleichem Masse zunimmt, wie die Wasserstoffionenkonzentration des Reaktionsmilieus sinkt. Dieser Befund und die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die Säuredissoziation von H_2PTS[1]) sprechen dafür, dass die Komplexbildungsgeschwindigkeit durch die Konzentration des Monoanions $HPTS^-$ bedingt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber auch der Metallionenkonzentration proportional. Wie Fig. 1 für Zn^{2+} zeigt, erhält man beim Auftragen von $-\log v_0$ gegen $-\log [Zn^{2+}]$ wenigstens im Bereich kleiner $[Zn^{2+}]$ eine Gerade mit der Steigung $d\log v_0/d\log [Zn^{2+}] = 1$. Analoge Ergebnisse erhielten wir für Co^{2+} und Mn^{2+}. Man könnte daher eine einfache bimolekulare Reaktion zwischen dem Metallion und $HPTS^-$ annehmen.

Dass dieses einfache Bild die Verhältnisse aber nicht richtig wiedergibt, ergibt sich einerseits aus den abweichenden Ergebnissen bei der Reaktion mit Cu^{2+}, anderseits aus den Resultaten der Untersuchung über die Pyrrol-NH-Dissoziation von H_2PTS[1]).

So lässt sich aus letzteren für die Dissoziationsgeschwindigkeit von H_2PTS nach (2) bei 23°, pH = 5,25, einer Ionenstärke von $1{,}9 \cdot 10^{-2}$ und einer H_2PTS-

$$H_2PTS + OH^- \rightleftharpoons HPTS^- + H_2O \qquad (2)$$

[1]) 3. Mitt.: K. BERNAUER & S. FALLAB, Helv. *45*, 2487 (1962).
[2]) J. N. PHILLIPS, Rev. pure appl. Chemistry (Australia) *10*, 35 (1960).
[3]) E. J. CHOI & E. B. FLEISCHER, Inorg. Chemistry *2*, 94 (1963).
[4]) K. BERNAUER & S. FALLAB, Helv. *44*, 1287 (1961).

Konzentration von $5{,}9 \cdot 10^{-6}$ der Wert $8{,}7 \cdot 10^{-14}$ Mol/l·s berechnen. Unter den gleichen Bedingungen und bei einer Cu^{2+}-Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ beträgt die Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS aber $4{,}2 \cdot 10^{-11}$ Mol/l·s, ist also rund 500 mal grösser.

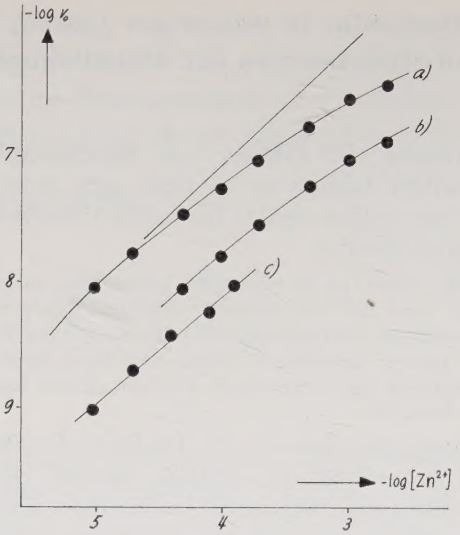


Fig. 1. *Bildungsgeschwindigkeit von ZnPTS in Abhängigkeit von* $[Zn^{2+}]$
$[H_2PTS] = 5 \cdot 10^{-6}$ M; Ionenstärke = 0,1; $t = 50°$; pH: a) 4,5; b) 3,95; c) 3,6

Dieser Widerspruch lässt sich mit der Annahme erklären, dass zwar die Säuredissoziation von H_2PTS geschwindigkeitsbestimmend ist, dass sie jedoch nicht einer OH^--spezifischen sondern einer allgemeineren Katalyse unterliegt. Diese lässt sich sehr schön zeigen, wenn man den bei unseren Versuchen sonst verwendeten Acetatpuffer durch Pufferlösungen mit Pyridin oder α-Picolin ersetzt (Fig. 2). Bei konstanter Ionenstärke wird je nach der Konzentration dieser beiden Pyridinbasen die Komplexbildungsgeschwindigkeit ganz erheblich über den normalen pH-Effekt hinaus beschleunigt. Wir werden in einer späteren Mitteilung ausführlich auf diese Katalyse eingehen; an dieser Stelle seien jedoch einige Ergebnisse vorweggenommen, die hier von Bedeutung sind.

Wichtig ist die Feststellung, dass eine basische Partikel nur dann als Katalysator wirkt, wenn sie mit dem reagierenden Metall-Ion Komplexe zu bilden vermag, und dass ferner bei gleicher Konzentration des koordinativ gebundenen Katalysators die Bildung von MePTS für alle Metall-Ionen nahezu mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft. Im speziellen Fall der Beschleunigung ohne besonderen Zusatz von Liganden ist die wahrscheinlichste Deutung für die die Dissoziationsgeschwindigkeit übersteigende Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS die Annahme, dass die Abspaltung des Protons aus der H_2PTS-Molekel durch die Partikel $CuOH^+$ katalysiert wird. Wir haben früher darauf hingewiesen[1]), dass die Langsamkeit der NH-Dissoziation wohl zum grössten Teil auf die hohe negative Ladung der H_2PTS-Molekel zurückzuführen ist. Es ist somit verständlich, dass ein Reaktionsablauf über einen positiv geladenen Protonenakzeptor günstiger ist, zumal dieser in unserem Fall in höherer Konzentration vorliegt, als das negativ geladene Hydroxyl-Ion.

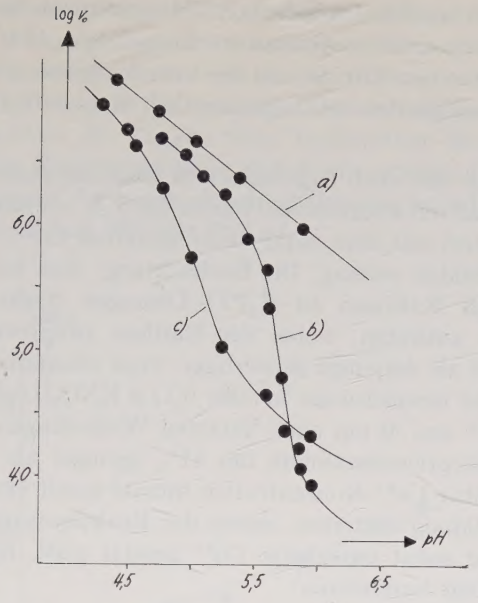


Fig. 2. *Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS*
$[H_2PTS] = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ M; $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$ M;
Ionenstärke (Puffer) 0,01; a) Acetat; b) α-Picolin; c) Pyridin

Gegen einen einfachen bimolekularen Reaktionsmechanismus spricht im weiteren, dass die Beschleunigung der CuPTS-Bildung nicht durchwegs der Cu^{2+}-Konzentration proportional ist, sondern im Bereiche höherer Konzentrationen immer geringer wird. Diese Erscheinung kann – wesentlich schwächer – auch bei der Bildung

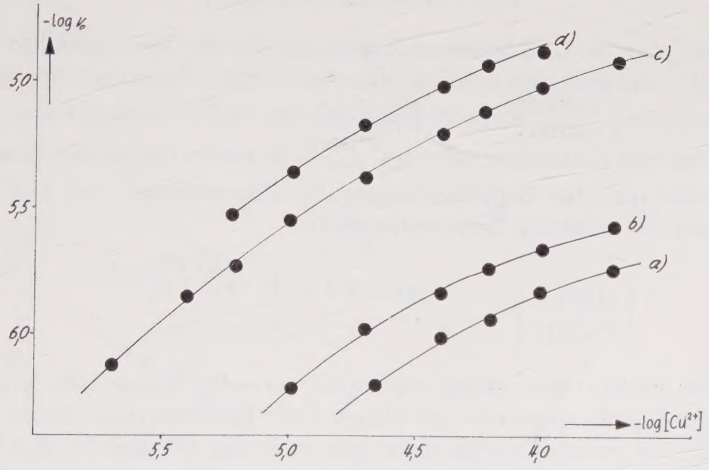


Fig. 3. *Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS in Abhängigkeit von* $[Cu^{2+}]$
$[H_2PTS] = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ M; Ionenstärke (Acetatpuffer) = 0,005;
$t = 35°$; pH = a) 4,3; b) 4,5; c) 5,25; d) 5,4

von ZnPTS beobachtet werden. Im Falle von Cu^{2+} scheint die Reaktionsgeschwindigkeit geradezu einem eigentlichen Grenzwert zuzustreben. Wie aus Fig. 3 überdies ersichtlich ist, verlaufen die Kurven, die bei verschiedenen pH-Werten für die log der Reaktionsgeschwindigkeiten bei steigender Cu^{2+}-Konzentration erhalten wurden, genau parallel.

Eine Erklärung, die mit allen Ergebnissen in Einklang steht, gibt die Annahme, dass die H_2PTS-Molekel mit kationischen Partikeln, d. h. sowohl mit dem katalytisch aktiven $CuOH^+$ als auch mit dem katalytisch inaktiven Cu^{2+}, Assoziate in der Art von Ionenpaaren zu bilden vermag. Die Beobachtung, dass bei Zugabe von Salzen ein- oder zweiwertiger Kationen zu H_2PTS-Lösungen starke Veränderungen im Absorptionsspektrum auftreten, wobei der Einfluss zweiwertiger Kationen rund hundertmal grösser ist als derjenige einwertiger, weist ebenfalls auf die Bildung von Ionenpaaren hin. So ist beispielsweise in einer 0,12 M KNO_3-Lösung das Absorptionsmaximum von H_2PTS um 30 $m\mu$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben und die Extinktion beim Absorptionsmaximum um 41% geringer als bei einer elektrolytfreien Lösung. Bei hoher Cu^{2+}-Konzentration müsste somit eine kompetitive Hemmung der Komplexbildung auftreten, indem der Reaktionsraum vorwiegend durch das nichtbasische und somit unreaktive Cu^{2+} besetzt wird. Rechnerisch lässt sich diese Annahme wie folgt formulieren:

$$H_2PTS + Cu^{2+} \rightleftharpoons \begin{bmatrix} H_2PTS \\ Cu^{2+} \end{bmatrix} \tag{3}$$

$$H_2PTS + CuOH^+ \rightleftharpoons \begin{bmatrix} H_2PTS \\ CuOH^+ \end{bmatrix} \tag{4}$$

$$[CuOH^+] = K_H [Cu^{2+}] \frac{1}{[H^+]} \tag{5}$$

K_H = Hydrolysenkonstante

Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstanten für die Gleichgewichte (3) und (4) mit K_i resp. K_i' und geht man von den sicher berechtigten Voraussetzung aus, dass die Konzentration von $\begin{bmatrix} H_2PTS \\ CuOH^+ \end{bmatrix}$ sowohl gegenüber der H_2PTS-Gesamtkonzentration als auch gegenüber der Konzentration von $\begin{bmatrix} H_2PTS \\ Cu^{2+} \end{bmatrix}$ in jedem Fall vernachlässigt werden kann, so erhält man bei Berücksichtigung der Dimerisierung von H_2PTS für die Konzentration des reaktiven Zwischenprodukts:

$$\begin{bmatrix} H_2PTS \\ CuOH^+ \end{bmatrix} = \frac{[Cu^{2+}] K_H K_i \sqrt{\frac{[H_2PTS]_{gesamt}}{2 K_D}}}{K_i' ([Cu^{2+}] + K_i) [H^+]} \tag{6}$$

Wenn (6) die Verhältnisse richtig wiedergibt, so sollte erstens die Konzentration des reaktiven Zwischenprodukts bei kleiner Cu^{2+}-Konzentration dieser direkt proportional sein, bei grosser dagegen einem nur noch vom pH und der H_2PTS-Gesamtkonzentration abhängigen Grenzwert zustreben; zweitens sollte die pH-Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit von der Cu^{2+}-Konzentration unabhängig sein. In der Tat wird Formel (6) in beiden Faktoren durch das Experiment (vgl. Fig. 3) bestätigt.

Falls unsere Annahmen tatsächlich zutreffen, so muss eine die Bildung von CuPTS hemmende Wirkung auch dann auftreten, wenn man das Cu^{2+} teilweise durch ein anderes zweiwertiges Metall-Ion ersetzt. Als solches schien Ni^{2+} am besten geeignet, da es mit H_2PTS nicht mit messbarer Geschwindigkeit reagiert. Wie Fig. 4 zeigt, bewirkt tatsächlich die Zugabe einer bestimmten Menge Ni^{2+} bereits eine gewisse Sättigung des Reaktionsraumes, sodass eine steigende Cu^{2+}-Konzentration ein wesentlich geringeres Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, als dies bei Abwesenheit von Ni^{2+} der Fall ist.

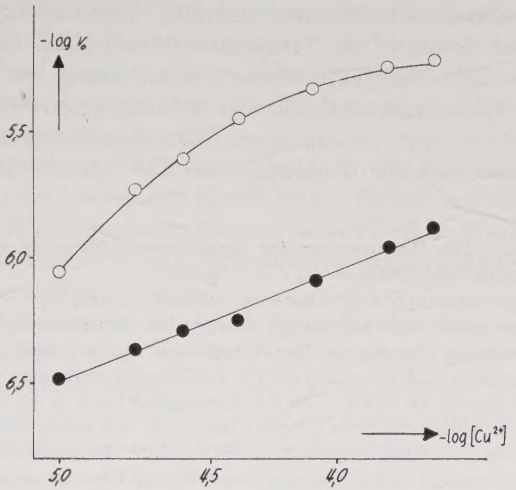


Fig. 4. *Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS in Abhängigkeit von* $[Cu^{2+}]$
a) $[H_2PTS] = 9{,}2 \cdot 10^{-6}$ M; Ionenstärke = 0,005; pH = 5,2
b) wie a), zusätzlich $[Ni^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$

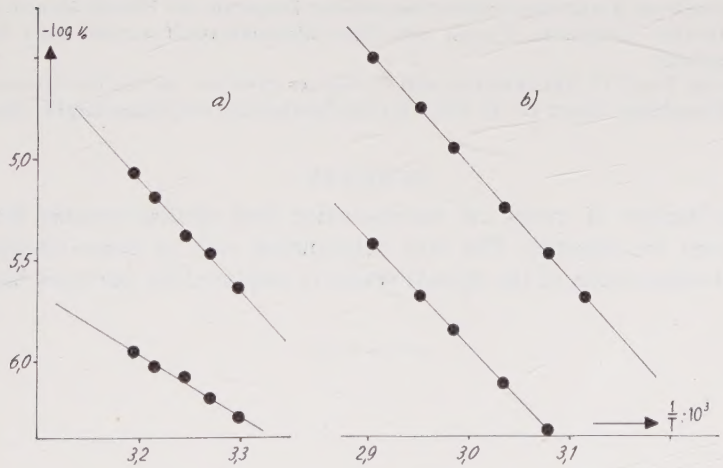


Fig. 5. *Bildungsgeschwindigkeiten* a) *von CuPTS*:
$[H_2PTS] = 1{,}24 \cdot 10^{-5}$ M; $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ M (oben) bzw. $4 \cdot 10^{-6}$ M (unten)
b) *von ZnPTS*: $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ (oben) bzw. $2 \cdot 10^{-5}$ (unten)

Die Kinetik der Bildung von MePTS kann somit wie folgt dargestellt werden:

$$v_{\text{beob.}} = k_v \frac{[Me^{2+}]\, K_H K_i \sqrt{\frac{[H_2PTS]_{\text{gesamt}}}{2\, K_D}}}{K_i' ([Me^{2+}] + K_i)\, [H^+]} \qquad (7)$$

Leider ist es nicht möglich die Geschwindigkeitskonstante k_v zu bestimmen, da die Gleichgewichtskonstanten K_i, K_i' und teilweise auch K_H nur ungenau oder gar nicht bekannt sind.

Unter diesen Bedingungen ist die Angabe einer scheinbaren Aktivierungsenergie zwecklos, da der Reaktion mehrere temperaturabhängige Gleichgewichte vorgelagert sind. Wenn wir hier dennoch die Temperaturabhängigkeit angeben, so deshalb, weil dabei nochmals die bereits besprochene Sonderstellung von Cu^{2+} deutlich wird. Fig. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS und ZnPTS jeweils bei zwei verschiedenen Metallionenkonzentrationen. Auch in diesem Fall kann das spezielle Verhalten von Cu^{2+} durch Gleichung (7) erklärt werden.

Experimentelles. - Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte bei ZnPTS durch Messung der Extinktionszunahme bei $\lambda = 635$ mμ.

Da sich die Absorptionsspektren der Dimeren von CuPTS und H_2PTS nur wenig, diejenigen der Monomeren dagegen stark unterscheiden[4]), wurden zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von CuPTS konstante Mengen der Reaktionslösung in das gleiche Volumen äthanolischer Essigsäure pipettiert, sodass H_2PTS und CuPTS vorwiegend monomer vorlagen; dann wurde die jeweils vorhandene Menge an CuPTS aus der Extinktion bei $\lambda = 685$ mμ berechnet.

Wenn eine solche Bestimmung nicht möglich war (z. B. bei hoher Elektrolytkonzentration), bestimmten wir die Menge des noch nicht verbrauchten Cu^{2+}. Dazu wurden 4 ml der Reaktionslösung mit 14 ml gepufferter Diäthyldithiocarbamatlösung versetzt und mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Nach Abtrennen und Filtration der organischen Phase durch Watte wurde deren Extinktion bei $\lambda = 430$ mμ bestimmt. Die Diäthyldithiocarbamatlösung enthielt pro Liter 200 g sek. Ammoniumcitrat, 70 mg Na-Diäthyldithiocarbamat; der pH-Wert wurde mit NH_3 auf 9,2 eingestellt. Diese Lösung wurde jeweils nach 2 Tagen frisch hergestellt.

Alle verwendeten Reagenzien waren analysenreine Präparate der Firmen MERCK und RIEDEL DE HAEN. Äthanol, Essigsäure, Pyridin und Tetrachlorkohlenstoff wurden nach den üblichen Methoden gereinigt.

Den Herren Proff. H. ERLENMEYER und S. FALLAB sprechen wir für ihr Interesse und ihre zahlreichen Ratschläge, Herrn Dr. B. PRIJS für die Bearbeitung des Manuskriptes unseren besten Dank aus.

SUMMARY

The mechanism of metal ion incorporation into phthalocyanine tetrasulfonic acid has been investigated. The rate determining step of these reactions is the pyrrole-NH-dissociation of the ligand, which is catalysed by particles like $MeOH^+$.

Curriculum vitae

Ich, Ignác Schiller, wurde am 23. Februar 1930 als Sohn des Ignác A. Schiller und seiner Ehegemahlin Ilona, geb. Pápay, in Sopron (Ungarn) geboren.

Ich besuchte die Primarschule und das Humanistische Gymnasium in Sopron. Im Sommer 1948 erhielt ich das Maturitätszeugnis von der genannten Schule.

Das Chemiestudium begann ich im Wintersemester 1949 an der Technischen Universität in Veszprem (Ungarn); nach 3 Semestern musste ich mein Studium infolge der politischen Ereignisse unterbrechen.

Seit dem Sommersemester 1957 studierte ich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel Chemie, Physik und physikalische Chemie.

Das Vorexamen in anorganischer Chemie bestand ich im Wintersemester 1957/58 bei Herrn Prof. H. Erlenmeyer, das Vorexamen in organischer Chemie im Sommersemester 1959 bei Herrn Prof. C. Grob.

Die vorliegende Dissertation führte ich unter der Anleitung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer aus. Ihm bin ich für sein Wohlwollen und sein stetes Interesse an dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. S. Fallab und Herrn K. Bernauer für ihre Anteilnahme am Entstehen der vorliegenden Arbeit und Herrn Dr. B. Prijs für zahlreiche wertvolle Ratschläge.

Den Herren Professoren und Dozenten M. Brenner, H. Dahn, S. Fallab, J. Gantner, C. Grob, F. Grün, P. Huber, M. Imboden, W. Kuhn, H. Labhardt, E. Miescher, B. Prijs, T. Reichstein, C. Tamm, R. Wizinger, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meines Studiums besuchte, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.